# COMPTES RENDUS

### DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### SÉANCE DU LUNDI 5 JANVIER 1942.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT, PUIS DE M. ERNEST ESCLANGON.

M. HVACINTHE VINCENT, Président sortant, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 19/11.

État de l'impression des recueils de l'Académie au 1er janvier 1942.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les tomes 210 (1er semestre de l'année 1940) et 211 (2e semestre de l'année 1940) ont paru avec leurs Tables.

Les numéros des 1er et 2e semestres de l'année 1941 ont paru. Les tables du 1er semestre sont sur le point de paraître. Le volume des Tables générales pour la période 1926-1940, Auteurs, est à l'impression.

Mémoires de l'Académie. — Les tomes 63 et 64 ont paru. Le tome 65 paraîtra prochainement.

Notices et discours. — Le tome 2 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est en voie d'achèvement.

2

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1942 ne paraîtra pas en raison des restrictions actuellement imposées à l'imprimerie.

Index biographique des Membres et Correspondants de l'Académie des Sciences. — Une nouvelle édition est en préparation.

#### Membres décédés depuis le 1er janvier 1941.

Section de Géométrie. — M. Henri Lebesgue, le 26 juillet, à Paris.

Section de Chimie. — M. Auguste Béhal, le 2 février, à Mennecy, Seine-et-Oise.

Secrétaires perpétuels. - M. ÉMILE PICARD, le 11 décembre, à Paris.

Membres non résidants. — M. PAUL SABATIER, le 14 août, à Toulouse.

#### Membres à remplacer.

Section de Géométrie. — M. Henri Lebesque, mort à Paris, le 26 juillet 1941.

Section de Mécanique. — M. Léon Leconnu, mort à Saint-Aubinsur-Mer, Calvados, le 13 novembre 1940.

Section de Géographie et Navigation. — M. Eugène Fichor, mort à Tabanac, Gironde, le 17 juillet 1939.

Section de Physique générale. — M. Edouard Branly, mort à Paris, le 24 mars 1940.

Section de Chimie. — M. Auguste Béhal, mort à Mennecy, Seineet-Oise, le 2 février 1941.

Section de Minéralogie. — M. Charles Barrois, mort à Sainte-Geneviève-en-Caux, par Auffray, Seine-Inférieure, le 5 novembre 1939.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. Arsène d'Arsonval, mort à La Borie, par La Porcherie, Haute-Vienne, le 31 décembre 1940.

Secrétaires perpétuels. — M. ÉMILE PICARD, mort à Paris, le 11 décembre 1941.

Section des Académiciens libres. — M. PAUL SÉJOURNÉ, mort à Paris, le 14 janvier 1939.

M. ALEXANDRE DESGREZ, mort à Mennecy, Seine-et-Oise, dans la nuit du 19 au 20 janvier 1940.

M. Jules-Louis Breton, mort à Bellevue, Seine-et-Oise, le 2 août 1940.

Section des Membres non résidants. — M. PIERRE WEISS, mort à Lyon, le 24 octobre 1940.

M. Paul Sabatier, mort à Toulouse, le 14 août 1941.

Section des Applications de la science à l'industrie. — M. MAXIME LAUBEUF, mort à Cannes, Alpes-Maritimes, le 23 décembre 1939.

Associés étrangers. — M. Edmund Beecher Wilson, mort à New York, le 3 mars 1939.

M. WALDEMAR CHRISTOFER BRÖGGER, mort à Boekkelaget, près d'Oslo, le 17 février 1940.

M. VITO VOLTERRA, mort à Rome, le 11 octobre 1940.

#### Correspondants à remplacer.

Pour la Section d'Astronomie. — M. Louis Fabry, mort aux Lecques, Var, le 26 janvier 1939.

Sir Frank Dyson, mort en mer, au retour d'un voyage en Australie, le 25 mai 1939.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. Jules Schokalsky, mort à , le 26 mars 1940.

Pour la Section de Chimie. — M. MARCEL GODCHOT, mort à Montpellier, le 11 février 1939.

Sir William Pope, mort à Cambridge, Angleterre, 17 octobre 1939.

M. Frédéric Swarts, mort à Gand, Belgique, le 6 septembre 1940.

Pour la Section de Minéralogie. — M. GIUSEPPE CESÀRO, mort à Comblainau-Pont, Belgique, le 20 janvier 1939.

Pour la Section d'Anatomie et Zoologie. — M. Thomas Hunt Morgan, élu Associé étranger, le 20 juin 1938.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. Simon Flexner, élu Associé étranger, le 22 février 1937.

M. GIUSEPPE SANARELLI, mort à Rome, le 6 avril 1940.

Pour les Sections qui pourront être désignées par l'Académie :

- A. Le Correspondant suivant pour la Section de Mécanique : M. Joseph Auclair, mort à Saint-Léger-sur-Roanne, le 12 décembre 1936.
- B. Le Correspondant suivant pour la Section de Chimie : M. Amé. PICTET, mort à Genève, le 11 mars 1937.
- C. Le Correspondant suivant pour la Section de Physique générale : M. CAMILLE GUTTON, élu académicien libre, le 31 janvier 1938.
- D. Le Correspondant suivant pour la Section de Mécanique: M. John Alexander Low Waddell, mort à New York, le 3 mars 1938.
- E. Le Correspondant suivant pour la Section de Botanique : M. LUCIEN DANIEL, mort à Rennes, le 26 décembre 1940.

M. HYACINTHE VINCENT, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Messieurs et chers Confrères,

Avec l'année qui commence se termine la présidence de l'Académie des

Sciences que vous m'avez fait le grand honneur de me confier.

La tâche un peu lourde qui m'a été échue a été allégée à la fois par votre grande bienveillance et par le concours si précieux qui m'a été apporté par M. A. Lacroix, notre éminent Secrétaire perpétuel. Qu'il me soit permis de vous adresser, ainsi qu'à lui, mes plus vifs remercîments.

Je prie mon très savant Confrère et ami, M. Ernest Esclangon, de venir siéger au fauteuil présidentiel, et M. Gabriel Bertrand, Vice-Président,

de prendre également place au bureau.

En prenant possession du fauteuil de la Présidence, M. Ernest Esclancon s'exprime en ces termes :

Mon premier devoir, mes chers Confrères, sera de rendre hommage à notre éminent et illustre confrère, M. Hyacinthe Vincent, auquel je suis, par les suffrages dont vous avez bien voulu m'honorer, appelé à succéder.

M. Vincent a présidé nos séances avec un art éprouvé qui lui a valu notre admiration, toute faite de haute estime et d'unanime sympathie.

Parmi le bruit dont s'entourent nos séances, sa voix a toujours été écoutée avec attention; c'est bien rarement que nous l'avons vu agiter la sonnette présidentielle, d'ailleurs, à elle seule, nous le savons bien, notoirement inefficace.

La tâche de M. Vincent a notablement dépassé la mesure habituelle; c'est pendant un an et demi qu'il a dû remplir effectivement les fonctions de Président, fonctions dont il s'est acquitté avec un zèle inlassable et une délicatesse toute particulière.

Alors que, après plusieurs semaines de maladie, sa santé laissait encore à désirer, il est venu régulièrement s'asseoir à ce fauteuil sans que rien ne trahisse la souffrance physique qu'il endurait parfois et ne le détourne d'une attention aussi tranquille que soutenue. De tout cela, nous devons lui être profondément reconnaissants.

Au cours de l'année 1941, dans la nuit des événements actuels, nous avons vécu des heures inquiètes; nous avons aussi, hélas, éprouvé des deuils, de très grands deuils. Cependant, ce n'est pas sans une certaine satisfaction qu'on a pu constater que l'activité de l'Académie en a été peu

éprouvée; nos commissions ont fonctionné normalement, nos prix, nos subventions ont été distribués régulièrement, nos Comptes rendus enfin sont demeurés copieux et substantiels; cela prouve bien que la Science française continue à vivre d'une vie active et féconde. Nos séances même ont conservé leur aspect habituel, toujours animées par le bruit des conversations particulières, ce qui a fini par en constituer comme une atmosphère essentielle, au point qu'aujourd'hui un silence trop parfait nous apparaîtrait comme empreint de monotonie et de lourdeur.

Et tout cela témoigne que dans cette enceinte, où tant de voix illustres se sont fait entendre, les événements du monde qui enfièvrent notre planète ne parviennent que sous une apparence lointaine et atténuée.

Messieurs, depuis deux ans, de nombreux vides se sont créés dans nos rangs; la mort a poursuivi son œuvre inlassablement. Il y a quelques semaines à peine, c'était notre illustre Secrétaire perpétuel, Émile Picard qui succombait, semant le deuil à l'Académie et dans le monde savant. C'est, au ciel de la science, une étoile de première grandeur qui vient de s'éteindre. Mais sa clarté continue à illuminer et emplir l'espace. La mort d'un homme ne s'accomplit point lorsque s'éteint le souffle qui l'anime; elle ne se réalise vraiment que lorsque disparaissent les traces que sa vie a laissées parmi les autres hommes, que lorsque s'en évanouit pour toujours le souvenir dans la mémoire et la conscience universelles. Pour Émile Picard, ces traces sont profondes, indélébiles; les effets de son œuvre se poursuivent et continuent à répandre leur lumière; à ce titre il reste plein de vie parmi nous, et dans le monde de la science qu'il a illuminé avec tant d'éclat.

Quoi qu'il en soit, les vides matériels que la mort a creusés parmi nous s'accroissent progressivement. Leur nombre, hélas, est quelque peu fonction de l'âge moyen des membres de l'Académie, et il y aurait sur ce point d'intéressantes statistiques à faire et à confronter avec celles du passé. Le temps n'est plus où, comme au xviii siècle, l'Académie accueillait de nombreux moins de 30 ans dans son sein, des moins de 20 ans parfois, à l'exemple de Clairaut qui y fut admis à l'âge de 18 ans, avec une dispense d'âge spéciale.

Devant l'importance que commence à prendre le nombre des fauteuils vacants, il sera sans doute utile d'examiner, en 1942, le point de savoir s'il ne conviendrait pas de leur donner de nouveaux titulaires. Certaines sections d'ailleurs ont été plus lourdement éprouvées. Il serait opportun, à des points de vue divers, de ne pas laisser s'accumuler outre mesure les

sièges libres; de ne pas laisser s'amoindrir, au sein de nos assemblées et de nos commissions, le champ des compétences indispensables.

Le moment semblerait donc venu de mettre fin à notre abstention, de revenir à la pratique normale de recrutement et de remplir les vides, trop nombreux, qui se creusent dans nos rangs; de solliciter les lumières des hommes de haute et exceptionnelle valeur qui illustrent et honorent la science, et les appeler à venir siéger parmi nous.

Malgré la dureté exceptionnelle des temps, malgré les difficultés et les angoisses qui pèsent lourdement sur toutes les branches de l'activité humaine, nous devons nous appliquer à maintenir sans défaillance le champ d'action de l'Académie, à ne pas laisser s'affaiblir le rayonnement qu'elle a répandu autour d'elle et dans le monde, et qui a illustré son histoire plusieurs fois séculaire.

#### CORRESPONDANCE.

TOPOLOGIE. — Sur une caractérisation topologique de la circonférence. Note de Mile Hélèxe Cartan, présentée par M. Élie Cartan.

I. Il a déjà été donné plusieurs caractérisations topologiques de la circonférence, notamment par Janiszewski (¹) et par M. Ky Fan (²). Nous nous proposons ici d'en établir une autre, valable pour les espaces de Hausdorff.

Théorème. — Pour qu'un espace topologique E connexe soit homéomorphe à une circonférence, il faut et il suffit :

1° que E - (x) soit connexe, quel que soit  $x \in E$ ;

2° que E = (x) = (y) soit non connexe, quels que soient

 $x \in E$ ,  $y \in E$ ,  $x \neq y$ ;

3° que E soit, ou localement connexe (3) ou compact (hypothèses qui moyennant 1° et 2° sont équivalentes);

(2) Comptes rendus, 213, 1941, pp. 518-520.

<sup>(1)</sup> Thèse, 1912, Chap. III.

<sup>(\*)</sup> On rappelle qu'un espace topologique est localement connexe si tout voisinage de chacun de ses points contient un voisinage connexe de ce point.

4° que E possède un sous-ensemble dénombrable partout dense.

II. La démonstration fait usage du lemme suivant :

Lemme. — Si d'un espace topologique E connexe qui est en outre localement connexe ou compact, on retranche un ensemble fermé F non vide, toute composante connexe de E — F a au moins un point frontière dans F.

Ce résultat, à peu près évident dans le cas de la connexité locale, a été démontré par Urysohn (4) dans le cas de la compacité, et s'étend facilement à un espace E dans lequel deux points quelconques peuvent être rejoints par un compact connexe.

III. Marche de la démonstration. — Un point essentiel consiste à prouver le théorème suivant :

Théorème auxiliaire. — Les hypothèses 1°, 2° et 3° entraînent que E peut être considéré comme la réunion de deux ensembles U<sub>4</sub>, U<sub>2</sub>, ne se coupant qu'en deux points a et b :

$$E = U_1 \cup U_2$$
,  $U_1 \cap U_2 = (a) \cup (b)$ ,

 $U_4$  et  $U_2$  étant, en même temps que E, localement connexes ou compacts, et étant connexes irréductibles entre a et b ( $^5$ ).

Or pour un connexe irréductible, les hypothèses localement connexe et compact sont équivalentes; l'hypothèse 4° entraîne alors l'homéomorphisme à un segment de droite (6). U, et U, étant deux arcs simples n'ayant en commun que leurs extrémités, E est bien homéomorphe à une circonférence (7).

IV. Esquisse de la démonstration du théorème auxiliaire. — Prenons arbitrairement a et b distincts dans E. E-(a)-(b) n'étant pas connexe, il existe une décomposition de E-(a)-(b) en deux ouverts disjoints,  $V_4$  et  $V_2$ . Posons

$$U_1 = V_1 \cup (a) \cup (b), \qquad U_2 = V_2 \cup (a) \cup (b).$$

<sup>(4)</sup> Multiplicités cantoriennes, tome II (Verhand. Akademie Amsterdam, 13, 1927, Chap. III, § 4). La démonstration d'Urysohn, valable dans les espaces métriques compacts, peut être remplacée par une démonstration qui s'affranchit de l'hypothèse de l'existence d'une métrique.

<sup>(5)</sup> Un espace est dit connexe irréductible entre a et b s'il est connexe et ne contient aucun vrai sous-ensemble connexe contenant a et b.

<sup>(6)</sup> Cf. pour la compacité, HAUSDORFF, Mengenlehre, 3° éd., 1935, pp. 219-223; pour la connexité locale, Ky FAN, Thèse, 1942, Chap. IV, p. 69.

<sup>(7)</sup> Remarquons qu'en supprimant l'hypothèse 4°, on obtient une caractérisation d'espaces plus généraux, ceux qu'on déduit d'un espace totalement ordonné connexe et compact en recollant ses deux extrémités.

Il est immédiat que  $U_4$  et  $U_2$  sont, en même temps que E, localement connexes ou compacts. La connexité de  $E_-(a)$  et de  $E_-(b)$  entraîne que  $U_4$  et  $U_2$  sont connexes. On en déduit, dans le cas où E est compact, que quel que soit  $x \in E$ , l'espace  $\mathcal{E} = E_-(x)$  satisfait aux conditions d'application du lemme.

On montre alors que, quels que soient  $x_1 \in V_1$ ,  $x_2 \in V_2$ ,  $E - (x_4) - (x_2)$  est la réunion de deux connexes A contenant a, B contenant b. Pour cela on applique le lemme aux composantes connexes de  $V_4 - (x_4)$ ,  $V_2 - (x_2)$ , qui sont respectivement des composantes de  $\{E - (x_1)\} - \{(a) \cup (b)\}$ ,  $\{E - (x_2)\} - \{(a) \cup (b)\}$ . (Chacune a alors pour point-frontière a ou b.) Soit donc

$$E - (x_1) - (x_2) = A \cup B$$
,  $a \in A$ ,  $b \in B$ .

Comme l'ensemble  $E-(x_1)-(x_2)$  n'est pas connexe, A et B ne sont autres que ses deux composantes connexes. Donc il n'existe pas de sous-ensemble connexe de  $E-(x_1)-(x_2)$  contenant à la fois a et b, et, en particulier, pas de sous-ensemble connexe de  $U_4-(x_4)$  contenant à la fois a et b: ce qui prouve bien que  $U_4$  est connexe irréductible entre a et b.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Théorie ondulatoire de la pression osmotique.

Note de M. René Lucas, transmise par M. Paul Langevin.

Si la pression osmotique joue un rôle capital dans la théorie des solutions, son évaluation théorique ne repose jusqu'ici que sur une équivalence entre l'énergie cinétique des molécules dissoutes et celle des gaz parfaits. Cette base d'estimation peut paraître fragile si l'on songe aux différences considérables entre les phases liquide et gazeuse. On sait d'autre part que, pour les liquides, l'analyse de l'agitation thermique par ondes permet de relier simplement (¹) des grandeurs qui n'ont pu l'être en théorie cinétique corpusculaire. Il est donc utile de faire l'évaluation de la pression osmotique du même point de vue ondulatoire utilisé avec succès pour les solides et les liquides; c'est l'objet de la présente Note.

Par suite des interactions intenses entre molécules de la solution nous décomposerons leurs mouvements en ondes (longitudinales et transversales) relatives les unes au corps dissous et les autres aux molécules de solvant. Supposons maintenant que la solution soit enfermée dans un corps

<sup>(1)</sup> R. Lucas, Journ. de Physique, 10, 1939, p. 60.

de pompe muni d'un piston semi-perméable, l'autre face du piston étant en contact avec le solvant pur. Nous traduirons les propriétés de la paroi semi-perméable en exprimant que celle-ci est transparente pour les ondes d'agitation thermique des molécules de solvant, tandis qu'elle est parfaitement réfléchissante pour les ondes relatives aux molécules dissoutes.

Dans ces conditions la pression osmotique a pour valeur la pression de radiation des ondes d'agitation thermique du corps dissous et peut être évaluée par la relation générale suivante (2):

$$\boldsymbol{\varpi} = \frac{\mathbf{U}_t}{\mathbf{V}_t} \boldsymbol{\varepsilon}_t \left( \frac{\mathbf{I}}{3} + \frac{c}{\mathbf{V}_t} \frac{d\mathbf{V}_t}{dc} \right) + \frac{\mathbf{U}_t}{\mathbf{V}_t} \boldsymbol{\varepsilon}_t \left( \frac{\mathbf{I}}{3} + \frac{c}{\mathbf{V}_t} \frac{d\mathbf{V}_t}{dc} \right),$$

 $\varpi$  pression osmotique,  $\varepsilon_t$  et  $\varepsilon_t$  densités d'énergie des ondes longitudinales et transversales,  $V_t$  et  $V_t$  vitesse de phase des ondes,  $U_t$  et  $U_t$  vitesses de groupe, c densité de matière intéressée par les ondes (ici corps dissous).

Les ondes longitudinales, ou de condensation, modifient la concentration c du corps dissous suivant l'équation de la diffusion  $D \Delta c = (\partial c/\partial t)$  (D constante de diffusion), et une onde périodique plane se propage avec la vitesse de phase  $V_i = 2\sqrt{\pi D \nu}$  ( $\nu$  fréquence); la vitesse de groupe  $U_i = 2V_i$ .

En ce qui concerne les ondes transversales, on peut admettre leur existence par suite des interactions (du type de viscosité), en sorte qu'une onde transversale se propagerait suivant la vitesse de phase  $V_i = 2\sqrt{K\pi D\nu}$  (K constante numérique), d'où  $U_t = 2V_t$ .

Les densités d'énergie  $\varepsilon_l$  et  $\varepsilon_t$  s'évalueront en dénombrant les états vibratoires présents par unité de volume et dans un intervalle dv de fréquence, chaque état vibratoire ayant une énergie moyenne

$$\frac{1}{2} \frac{hv}{e^{\frac{hv}{KT}} - 1},$$

le facteur 1/2 tenant compte de la seule énergie cinétique des ondes. En raison de la petitesse de la constante de diffusion D dans les liquides, les limites supérieures du spectre de Debye sont telles que  $h\nu/\mathrm{KT} \ll 1$ , en sorte que l'on a en définitive

$$\overline{\omega} = \frac{\mathrm{R}\,\mathrm{T}\,c}{\mathrm{M}} \bigg( \mathbf{1} + \frac{3}{2}\,\frac{c}{\mathrm{D}}\,\frac{d\mathrm{D}}{dc} \bigg),$$

R constante des gaz, M masse moléculaire, T température absolue. La

<sup>(2)</sup> Voir à ce sujet Léon Brillouin, Les tenseurs en mécanique et en élasticité, Paris, 1938.

dérivée dD/dc, prise pour une transformation adiabatique, pourra en première approximation être confondue avec la dérivée isothermique.

Aux petites concentrations on retrouve l'expression classique de van't Hoff. Elle cesse d'être valable en général aux grandes concentrations, car D varie d'une manière sensible avec la concentration, ainsi qu'il résulte d'un important travail expérimental de H. Lemonde (3).

La pression  $\varpi$  ne pouvant être que positive, il faut que (c/D)(dD/dc) > -2/3, et cette inégalité paraît bien respectée (aux limites d'erreurs de mesure) lorsque dD/dc est négatif dans les résultats expérimentaux de Lemonde. Enfin, aux fortes concentrations, le terme  $3/2 \cdot c/D \cdot dD/dc$  peut dépasser l'unité et traduit les gros écarts à la loi de van't Hoff que montre l'expérience et qui rendent cette loi inutilisable pour la théorie des solutions concentrées. La nouvelle expression de la pression osmotique peut faire l'objet, dans ce domaine, de nombreuses applications.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la constitution des acides mannito-zirconique et ferrique. Note de M. Arakel Tchakirian, présentée par M. Marcel Delépine.

Acide mannito-zirconique. — J'ai signalé précédemment que l'addition de soude caustique à une solution d'oxychlorure dezirconium Cl²(ZrO)+8OH² donne lieu, en présence de corps organiques à fonctions alcooliques multiples, à des phénomènes analogues à ceux observés pour l'acide germanique et l'acide borique (¹).

Récemment, M<sup>ne</sup> Falinski(<sup>2</sup>) a montré que les mélanges de solutions de mannite et d'oxychlorure de zirconium possèdent un pouvoir rotatoire très supérieur à celui des solutions de mannite, ce qui démontre l'existence d'un complexe.

L'hydrate de zirconium n'est soluble ni dans une solution aqueuse de mannite ni dans une solution peu concentrée de soude, mais, lorsqu'on ajoute progressivement de la soude à une solution mannitique d'oxychlo-

<sup>(3)</sup> Annales de Physique, 9, 1938, p. 539.

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Chim., 51, 1932, p. 846; Annales de Chimie, 12, 1939, p. 415.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 69.

rure de zirconium, le précipité qui prend d'abord naissance se dissout dans un très léger excès d'alcali.

J'ai cherché à établir la constitution qu'on pouvait attribuer à cet acide en solution, en déterminant d'une part les hydrogènes salifiables, d'autre part le nombre d'atomes de zirconium entrant dans ce complexe.

Le titrage alcalimétrique en présence de mannite, avec la phénolphtaléine comme indicateur, a donné la quantité totale de soude nécessaire pour salifier l'acide chlorhydrique de l'oxychlorure et l'acide complexe. Ayant d'autre part dosé par gravimétrie à l'aide du chlorure d'argent l'acide de l'oxychlorure, on a pu en déduire la quantité de soude correspondante, d'où par différence la quantité d'alcali nécessaire pour salifier le complexe.

La détermination de l'acide chlorhydrique de l'oxychlorure par titrage à la soude, avant l'addition de mannite, n'a pas été possible, l'hydrate de zirconium formé gênant l'observation du virage par adsorption de l'indicateur.

Le zirconium est dosé à l'état de ZrO<sup>2</sup>, après précipitation par l'ammoniaque. Dans ces conditions, tout calcul fait, une molécule de soude correspond approximativement à cinq atomes de zirconium, ce qui rend vraisemblable une constitution [Zr<sup>10</sup> O<sup>24</sup> (C<sup>0</sup>H<sup>14</sup> O<sup>6</sup>)<sup>n</sup>]<sup>--</sup>H<sup>2+</sup> (les exposants ne représentant ici qu'un ordre de grandeur).

Si l'on construit la courbe des variations du pouvoir rotatoire des solutions d'oxychlorure de zirconium, observées par addition de quantités croissantes de mannite en présence d'une quantité fixe de soude caustique, de façon à obtenir une réaction nettement alcaline, on constate que cette courbe présente une asymptote. Ces solutions alcalines présentent le phénomène de mutarotation, les rotations positives atteignent une valeur définitive après un mois environ. Le pouvoir rotatoire le plus élevé des solutions est obtenu pour deux molécules de mannite pour une d'oxychlorure, et ne change pas pour une proportion de mannite plus grande.

Les mêmes phénomènes peuvent être observés en présence d'autres corps à fonctions alcooliques multiples, glycérine, glucose etc., mais les résultats des titrages effectués dans ces conditions ne sont pas constants.

Acide mannito-ferrique. — Le fait que l'ion ferrique donne des complexes avec les acides alcools, acide tartrique, acide citrique, acide malique etc., et avec certains polyalcools, tels que la mannite et la glycérine, est déjà bien connu.

La combinaison complexe avec la glycérine a été étudiée par

H. W. Fischer (3) et P. Roma, F. Lipman (4). Traube et ses collaborateurs (5) ont isolé une série de complexes du fer et des composés organiques polyoxhydrilés à l'état de sels de baryum ou de calcium, à partir desquels ils auraient obtenu les sels alcalins correspondants, en particulier ceux de sodium.

On sait que, par addition successive de soude caustique à une solution mannito-ferrique, on observe près de la zone de neutralité, comme dans le cas similaire du zirconium, la précipitation de l'hydrate qui se redissout dans un excès de soude.

Employant le même mode opératoire que celui décrit dans le cas de zirconium, l'analyse nous a conduit à assigner, au complexe formé, la constitution probable [Fe<sup>18</sup>O<sup>29</sup>(C<sup>6</sup>H<sup>14</sup>O<sup>6</sup>)<sup>n</sup>]<sup>-1v</sup>H<sup>4+</sup>, où les exposants ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Propriétés des complexes. — Les sels des acides mannito-zirconique et ferrique dialysent lentement à travers une membrane de cellophane. Par électrodialyse, ces deux complexes se dirigent vers l'anode et il se dépose un gel sur la paroi de cellophane.

La solution de mannito-zirconate de sodium, acidifiée par l'acide ClH, laisse précipiter à l'ébullition, après addition d'ammoniaque, de l'hydrate de zirconium. Dans les mêmes conditions, le complexe correspondant de fer ne se décompose pas. On ne peut le précipiter totalement qu'à l'ébullition par addition de carbonate de cuivre ou de carbonate ferreux. Ces faits semblent indiquer une dissimulation plus poussée du fer que du zirconium dans l'anion complexe.

Cette dissimulation du fer dans le complexe mannito-ferrique semble pouvoir être utilisée à sa séparation de certains autres éléments ne donnant pas de complexes avec les alcools polyvalents. Nous avons obtenu, en particulier, la séparation de l'indium et du fer, problème qui n'avait encore trouvé de solution satisfaisante.

<sup>(3)</sup> Biochem. Z., 27, 1910, p. 228.

<sup>(4)</sup> Biochem. Z., 147, 1924, p. 172.

<sup>(\*)</sup> Ber. d. chem. Ges., 65, 1932; pp. 187 et 190; 66, 1933, p. 1545; 68, 1935, p. 1395; 69, 1936, p. 2655.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur le vieillissement des précipités de NaCl. Note (1) de M. Charles Racz, présentée par M. Charles Mauguin.

J'ai signalé (²) que la présence des cristaux Na Cl influence la cristalloluminescence de ce sel précipité par HCl. Des cristaux en grande quantité diminuent la luminescence, par contre un petit nombre de cristaux fraîchement précipités augmentent le nombre des photons émis. Pour distinguer ces deux effets antagonistes, j'ai été amené à étudier l'âge des

cristaux précipités responsables de l'effet positif.

On ajoute successivement à un volume de  $5^{\rm cm^3}$  d'une solution HCl de concentration 10,15 N, des volumes égaux de  $0^{\rm cm^3}$ ,2 d'une solution saturée de NaCl. L'intervalle de temps  $\Delta t$  entre deux additions successives est variable dans les différentes séries d'expériences, compris entre 3 et 120 minutes. On mesure, pour chaque addition i, la quantité de lumière émise  $S_i$  à l'aide d'un compteur à photons à CuI. Pour éviter toute hétérogénéité de concentration, les solutions sont fortement agitées entre chaque addition. On peut définir l'activité des cristaux présents par l'augmentation du nombre des photons émis, c'est-à-dire  $S_i - S_i$ , ou par l'augmentation relative  $(S_i - S_i)/S_i$ , quantité indépendante de la sensibilité du photocompteur.

L'expérience montre que l'activité des cristaux, ainsi définie, décroît quand  $\Delta t$  augmente. A la température ordinaire, pour  $\Delta t$  supérieur à une heure, on ne constate pratiquement plus d'accroissement de luminescence  $(S_i = S_4)$ . Des mesures quantitatives permettent de construire des courbes représentant la variation de l'accroissement relatif de la quantité de lumière émise, en fonction de  $\Delta t$ , c'est-à-dire la variation de l'activité des cristaux avec le temps. Les courbes obtenues indiquent une décroissance exponentielle. En passant aux logarithmes, on obtient très sensiblement des droites

$$\log \frac{S_i - S_t}{S_t} = a - k \Delta t.$$

La pente de ces droites représente la constante de vitesse k de la décroissance de l'activité des cristaux. Elle dépend de la température, ainsi pour  $t=18^{\circ}\text{C.}$ ,  $k=0.85.10^{-3}\,\text{sec}^{-1}$  et pour  $t=40^{\circ}\text{C.}$ ,  $k=3.2.10^{-3}\,\text{sec}^{-1}$ . La

<sup>(1)</sup> Séance du 29 décembre 1941.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 212, 1941, p. 604.

concentration de l'acide chlorhydrique joue également un rôle : la décroissance est plus faible en solution diluée.

En admettant que la constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius, on peut calculer l'énergie d'activation du processus de vieillissement; on obtient une valeur de l'ordre de 11,5 kcalories.

La précision des mesures quantitatives est assez faible, en raison de l'évaporation des solutions et aussi du fait de variations possibles de sensibilité des compteurs à photons au cours des expériences dont la durée atteint plusieurs heures.

Pour montrer que le vieillissement ne correspond pas à une couche d'adsorption formée sur la surface des cristaux, on a étudié (3) l'action des cristaux fraîchement clivés. Ces cristaux ne présentent aucune action activante sur la cristalloluminescence.

Ainsi ces expériences montrent que les cristaux fraîchement précipités sont encore le siège de transformations structurales superficielles long-temps après la précipitation. On peut émettre l'hypothèse que la cristallo-luminescence est due à des dépôts d'ions sur la face de croissance des cristaux en des places singulières où l'énergie libérée est assez grande pour rendre compte de la valeur élevée de l'énergie des photons de l'ultraviolet moyen. La structure de la face en voie de croissance présentant de ces positions singulières doit correspondre à un potentiel thermodynamique plus élevé que les faces normales. Le cristal ne peut être en équilibre tant que cette structure particulière ne disparaît pas.

L'ensemble des phénomènes de cristalloluminescence peut être expliqué par l'hypothèse que le processus d'excitation correspond à la rencontre de deux germes à une dimension sur la lisière d'un plan réticulaire en voie de croissance. Dans cette hypothèse le rendement photogénique correspond à la probabilité de formation de deux germes à une dimension sur une même lisière et naturellement cette probabilité est très faible. L'action activante des cristaux fraîchement précipités serait due alors au fait que ces cristaux comportent des germes à une dimension non complètement développés. Lors d'une nouvelle sursaturation la rencontre excitatrice ne nécessite que la formation d'un seul germe sur ces lisières particulières, d'où un accroissement notable de luminescence. Le vieillissement du cristal serait dans ces hypothèses dù à la disparition des germes à une dimension qui ne couvre pas toute la longueur du plan réticulaire.

<sup>(3)</sup> Cette expérience a été suggérée par M. Wyart.

CRISTALLOGRAPHIE. — Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées; étude théorique et conséquences. Note de M. Pierre Chatelain, présentée par M. Charles Mauguin.

L'étude expérimentale (') de l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées pose la question de la nature et de l'origine de cette action. Parmi toutes les hypothèses possibles, la plus simple est celle de la création d'un champ électrique, dirigé suivant la direction D du frottement; il serait dû à des doublets électriques que le frottement alignerait suivant cette direction. Les molécules de liquides nématiques s'orientent en effet dans le champ électrique, et toutes celles étudiées dans ce travail placent, en moyenne, leur direction d'allongement suivant la direction du champ; au contraire, les liquides smectiques ne s'orientent pas, ce qui interprète immédiatement leur insensibilité au frottement.

Quelle est l'origine des doublets? Ceux-ci peuvent être constitués par des impuretés, en particulier par des molécules de corps gras, ou par des couples d'ions appartenant aux solides frottés. Le frottement placerait

ces doublets en files parallèles.

Les expériences faites permettent d'affirmer que la présence de molécules grasses n'empêche pas la production du phénomène (cas des lames non mouillables); lorsque les lames sont flambées ou nettoyées chimiquement, la mouillabilité reste très bonne même après le frottement; cependant l'épreuve, plus sensible, de la buée, donne une buée grise, dont les gouttelettes, en s'alignant, mettent la direction du frottement en évidence; les divers auteurs ayant étudié les figures de souffle admettent que ce phénomène est dû à la présence d'impuretés à la surface des corps : il faut donc conclure, avec eux, que le premier effet du frottement est de salir les lames; il n'a pas été possible d'obtenir des lames qui, après frottement, donneraient la buée noire, caractérisant une surface parfaitement propre. Il n'est donc pas possible d'affirmer que c'est par orientation de molécules de corps gras que le frottement agit sur les cristaux liquides; cependant cette hypothèse paraît la plus probable.

Dans cette hypothèse, un type nouveau de couche moléculaire aurait été mis en évidence; jusqu'ici les couches étudiées étaient constituées par des molécules dont le doublet électrique se place perpendiculairement aux

<sup>(1)</sup> PIERRE CHATELAIN, Comptes rendus, 213, 1941, p. 875.

surfaces, ici ces doublets seraient couchés et alignés par le frottement suivant la direction D. La plus ou moins grande perfection de cette action se traduit par la plus ou moins grande perfection des préparations de cristaux liquides faites entre lames frottées.

Il est en tout cas possible de conclure que l'orientation des corps à l'état nématique par les surfaces frottées est un phénomène très voisin du phénomène des figures de souffle étudié par Lord Rayleigh et Baker (²), ainsi que de tous les phénomènes mis en évidence depuis la découverte de la photographie par le procédé Daguerre (³).

Sur quelques conséquences de ce phénomène. — Si cette action est comparée à l'action des plages adhérentes étudiée par Lehmann et surtout par Mauguin (4), l'analogie des résultats obtenus est frappante; la question se pose de savoir si l'action des cristaux solides qui créent ces plages adhérentes n'est pas d'orienter mécaniquement lors de leur croissance des impuretés comme le fait le frottement. En faveur de cette hypothèse seraient les faits suivants : 1º les cristaux solides d'azoxyphénétol donnent par fusion des plages anisotropes dont les lignes neutres sont sans relation avec celles du cristal solide qui leur a donné naissance; 2º l'azoxyanisol ne donne de plages adhérentes que si les lames ne sont pas très propres (lames flambées rapidement), avec des surfaces très propres (lames nettoyées chimiquement) les molécules s'orientent normalement aux surfaces, même après une cristallisation; 3° une cristallisation de nitrate de sodium est faite entre deux lames, le nitrate est dissous et un liquide nématique est introduit à sa place; il arrive parfois que certaines plages reproduisent exactement les contours des cristaux de nitrate qui occupaient la même place.

Contre cette hypothèse, il faut signaler que 1° l'azoxyphénétol donne des plages adhérentes d'autant plus belles que les lames sont plus propres; 2° l'azoxyanisol donne des plages adhérentes dont les lignes neutres sont toujours celles du cristal solide qui leur a donné naissance.

Quoi qu'il en soit, ces deux modes d'action sont certainement très voisins. Avec l'azoxyanisol, grâce au fait signalé en dernier, j'ai pu faire une comparaison au moins qualitative entre ces deux actions : de l'azoxyanisol est introduit entre deux lames frottées suivant D, on le fait

<sup>(2)</sup> Collected Scientific Papers, 8; T. J. Baker, Phil. Mag., 44, 1922, p. 752.

<sup>(3)</sup> Boisse, Vision et reproduction des formes et des couleurs.

<sup>(4)</sup> Bull. Soc. franç, Min., 34, 1911, p. 3.

cristalliser; soit A l'angle d'extinction de la vibration lente de l'un des cristaux avec D; soit a l'angle d'extinction du cristal liquide provenant de la fusion du cristal précédent; si les lames n'avaient pas été frottées, a serait égal à A; pour des lames frottées et pour  $A=45^{\circ}$ , voici les valeurs moyennes de a:

	Frottees.		a.
Lames non mouillables	4 fois		35°
	IO »		29
	50 »	•	20
Lames flambées	4 »		12
	50 »		6

En plus de ces conséquences, il faut signaler l'importance pratique de ce phénomène; tous ceux qui ont travaillé la question des liquides nématiques ont toujours été gênés dans leurs mesures (constantes électriques ou magnétiques, indices) par l'ignorance dans laquelle ils se trouvaient de l'action exacte des parois; le frottement systématique de celles-ci leur apporte le moyen de la déterminer à l'avance.

CRISTALLOGRAPHIE. — Mécanisme de la précipitation dans les cristaux d'alliages aluminium-argent pendant le durcissement structural. Note de M. André Guinier, présentée par M. Charles Mauguin.

Une solution solide d'argent dans l'aluminium, à 20 % d'argent, homogène au-dessous de 450° (phase  $\delta$ ), est sursaturée après trempe; elle subit un durcissement structural, le stade final étant la précipitation d'une phase  $\gamma$  de composition approchée  $Ag^2Al$ . A l'aide de la diffraction des rayons X par un monocristal soumis à des revenus à différentes températures, nous avons mis en évidence les modifications successives du cristal.

Un cristal, dans lequel les atomes ne sont pas répartis de façon rigoureusement périodique, diffracte les rayons X en dehors des directions de réflexion classiques: l'espace réciproque du cristal comporte, outre les nœuds du réseau réciproque du cristal parfait, des zones de diffusion. Une série de diagrammes pour différentes positions du cristal fait connaître la distribution de ces zones, et, théoriquement, par une transformation de Fourier, on peut en déduire la répartition des centres diffractants dans le cristal. En général, ces diffusions sont d'intensité faible (de l'ordre du millième de l'intensité des réflexions régulières); aussi est-il nécessaire

de faire les diagrammes avec un monocristal immobile et un rayonnement strictement monochromatique (1).

1° A 540°, le diagramme est analogue à celui d'un cristal d'aluminium pur à la même température. Il existe, autour des nœuds du réseau réciproque et le long de certains axes, des zones de diffusion, qui sont l'effet de l'agitation thermique des atomes (Laval, Bull. Soc. franc. Minéralogie, 62, 1939).

2º Le cristal est brusquement ramené à la température ordinaire. Dans le diagramme fait immédiatement après trempe (2 heures de pose), on constate les faits suivants : a. autour de chaque nœud du réseau réciproque et, en particulier, autour du centre du diagramme, il existe une petite zone de diffusion de forme sphérique dans laquelle l'intensité croît à partir du centre, passe par un maximum, et décroît rapidement. On obtient autour du faisceau direct un anneau assez flou de très petit rayon (1°,3 pour la raie CuKa); b. des zones de diffusion floues et d'intensité faible entourent les rangées parallèles aux quatre diagonales du cube du réseau réciproque. Au cours du vieillissement de l'alliage à la température ordinaire, comme à 100°, ces phénomènes deviennent plus intenses, mais l'aspect général du diagramme varie peu; c. après quelques heures de chauffe à 100°, une troisième anomalie de diffusion apparaît : entre deux nœuds consécutifs du réseau réciproque situés sur une rangée parallèle à une des arêtes du cube, il y a deux zones de diffusion en forme de disque de faible épaisseur ayant la rangée comme axe et situées respectivement au tiers et aux deux tiers de la distance entre les deux nœuds. Le phénomène est surtout perceptible vers le centre du diagramme; il existe aussi, mais plus faible, sur les diagonales des faces du cube.

3° Au cours du revenu à 150°, la diffusion centrale diminue pour ne plus devenir perceptible après 24 heures. Les zones de diffusion le long des axes 111 se précisent et deviennent plus intenses. Au lieu d'être répartie sur tout l'axe, la diffusion se concentre sur certains segments; puis, au bout de quelques heures, des taches intenses apparaissent sur ces axes : ce sont les nœuds du réseau réciproque de la phase précipitée. Celle-ci comprend quatre systèmes de cristaux (système hexagonal compact), dont les plans de base sont respectivement parallèles aux quatre plans 111 du cristal. Les taches floues sur les axes 100, visibles à 100°, ont disparu.

4º A plus haute température, 200º ou 250º, les taches du précipité ont

<sup>(1)</sup> Guinier, Thèse (Ann. de Phys., 12, 1939, p. 161).

une intensité croissante et la diffusion le long des axes 111 décroît. On tend vers le diagramme normal de l'ensemble du cristal  $\delta$  et des cristaux  $\gamma$ .

5° A 450°, le précipité se dissout et l'on retrouve le diagramme de la solution solide homogène.

Ces faits peuvent s'interpréter de la façon suivante : immédiatement après trempe, la solution solide devient hétérogène, les atomes d'argent se concentrent en noyaux de petites dimensions, mais la présence d'un anneau dans la diffusion centrale prouve qu'il existe une certaine périodicité dans la répartition de ces novaux dans le cristal : la distance moyenne entre deux noyaux voisins serait, dans l'alliage étudié, de 60 Å. La composition de ces novaux doit tendre vers celle de la phase γ: deux atomes d'argent pour un d'aluminium. Les taches floues et étendues (c), correspondant à une période triple de celle du réseau de cristal δ, montrent que, dans les noyaux, les atomes d'argent et d'aluminium sont partiellement ordonnés, une surstructure cohérente n'existant que dans un domaine très étroit. Enfin, dans ces noyaux, où la concentration d'atomes d'argent est anormalement grande, le réseau cubique se transforme en un réseau hexagonal plus stable (phase  $\gamma$ ). Nos observations confirment les hypothèses de Mehl et Barrett (2) sur le mécanisme de cette transformation: les plans 111 glissent les uns sur les autres. Mais, au début, ces translations ne sont pas régulièrement ordonnées; les ondes diffractées par les plans successifs 111 ne se détruisent plus complètement par interférence, et les spectres de diffraction des réseaux plans 111 apparaissent [zones de diffusion (b)]. Progressivement les translations des plans 111 s'ordonnent et le spectre de diffraction de la phase cristalline y apparaît d'une manière absolument continue.

Le mécanisme de la précipitation n'est pas le même dans le cas des alliages Al-Ag que dans le cas des alliages Al-Cu (¹): les atomes d'argent ne se séparent pas en amas plans comme les atomes de cuivre, mais ils ont tendance à s'ordonner avec une certaine proportion d'atomes d'aluminium. D'autre part, il ne se produit pas, comme dans les alliages Al-Cu, de phase cristalline différente de la phase finale précipitée. Nous étions arrivés à la même conclusion pour les alliages Al-Mg (³).

Parmi les anomalies que présentent les diagrammes d'alliages Al-Ag, la

<sup>(2)</sup> Am. Inst. of Min. and Met. Eng. (Techn. Publ. no 353, 1930).

<sup>(3)</sup> CALVET, GUINIER, JACQUET et SILBERSTEIN, Comptes rendus, 208, 1939, p. 1903; Métaux et Corrosion, 171, 1939, p. 139.

diffusion centrale et les figures de diffraction du réseau plan ont déjà été signalées. Un fait nouveau est apparu : des zones de diffusion provenant d'un commencement d'ordre dans la solution solide. On pourra donc probablement, à l'aide des diagrammes de diffusion de monocristaux, préciser la notion d'ordre à petite distance et en donner des évaluations quantitatives.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la valeur alimentaire des protéides de la graine d'Arachide (Arachis hypogæa L.); Existence de d(-) thréonine (acide α-amino-β-hydroxy-n-butyrique) dans ces protéides. Note de MM. Michel Machebœuf et Francis Tayeau, présentée par M. Maurice Javillier.

Le tourteau d'Arachide, sous-produit de la fabrication de l'huile, est utilisé comme aliment pour le bétail. La recherche d'aliments protéidiques de complément nous a incités, dès mai 1940, à étudier son utilisation alimentaire par l'homme. Le tourteau de presse a une saveur désagréable et les lipides qu'il retient en quantité assez notable rancissent. La farine obtenue en extrayant l'huile par un solvant (éther de pétrole, trichlor-éthylène) est meilleure et ne rancit pas. Sur notre, conseil, elle est aujourd'hui utilisée sous diverses formes comme aliment de complément.

Nous avons étudié (¹) ses protéides, qui en sont l'élément nutritif principal (55 % environ). Un travail récent de Baernstein (²) conduit aux conclusions suivantes: Le protéide le plus abondant, l'arachine, est légèrement déficient pour la croissance du Rat, par suite de ses teneurs faibles en tryptophane, en méthionine et en un autre aminoacide non déterminé. L'autre protéide, la conarachine, est, au contraire, remarquablement apte à assurer la croissance; il suffit même à compléter l'arachine, car le mélange, en proportions identiques à celles rencontrées dans la graine, assure une bonne croissance. Lorsque Baernstein effectua ce travail, il ne pouvait pas étudier la teneur des protéides en thréonine que venait de découvrir Rose (³) et dont on sait maintenant l'importance. Nous nous sommes demandé si l'insuffisance de l'arachine n'était pas due à une insuffisance en thréonine.

<sup>(1)</sup> Avec la collaboration constante de Charlotte Reiss.

<sup>(2)</sup> H. BAERNSTEIN, J. of biol. Chem., 122, 1937-38, p. 781.

<sup>(3)</sup> Physiol. Review, 18, 1938, p. 109.

Deux méthodes ont été proposées pour le dosage de la thréonine (4); nous avons, après essais, préféré celle de Block et Bolling (5). Le mélange d'aminoacides, obtenu par hydrolyse des protéides au moyen d'acide sulfurique dilué, est débarrassé de l'acide sulfurique par de l'acétate de baryum, puis déshydraté et repris par de l'acide acétique. On traite la solution par du tétracétate de plomb qui oxyde la thréonine en donnant de l'acétaldéhyde que l'on entraîne par un courant d'air en tiédissant (+ 30°C.). Le courant gazeux, débarrassé des vapeurs acides par de la soude en poudre, est amené dans un tube refroidi à o° où se trouve un réactif constitué par une goutte d'eau et 25 mg de paraoxydiphényle pour 3 cm3 d'acide sulfurique. Il se développe une teinte (bleu violacé) qui est fonction de l'ensemble thréonine + alanine; son intensité permet de calculer la teneur en thréonine si l'on connaît celle en alanine. La teinte due à l'alanine est, à poids égaux, vingt fois moins intense que celle due à la thréonine; le dosage par différence est donc précis. Comme étalon nous avons pris la caséine, qui contient 3,5 % de thréonine et 1,8 % d'alanine. L'arachine contient 4.1 % d'alanine. Voici nos résultats: le mélange d'arachine et de conarachine, extrait de la farine, contient 5,5 % de thréonine. L'arachine purifiée en contient seulement 2,0 %. Comme la graine contient 2,5 fois plus d'arachine que de conarachine (environ), on doit admettre pour la conarachine une teneur en thréonine très élevée (de l'ordre de 12 %).

Si l'on cherche dans la littérature (6) les teneurs de ces protéides en tous les aminoacides, on peut dresser un tableau où il ne manque plus maintenant que les chiffres pour l'isoleucine. Il est possible de tirer à ce sujet des conclusions de certaines recherches : 1° D'après Baernstein (2), la conarachine suffit à assurer la croissance du Rat; on peut donc conclure qu'elle contient suffisamment d'isoleucine qui est indispensable. 2° L'arachine additionnée seulement de tryptophane et de méthionine suffit à assurer la vie de jeunes Rats (7), mais la croissance est moitié moins rapide que la croissance optimale (2). Il existe donc encore une déficience; la faible teneur en thréonine que nous avons constatée peut

<sup>(4)</sup> HIGASI, MAYEDA et MATSUOKA, Inst. phys. chem. Res. Tokyo, 95, 1937, p. 170.

<sup>(5)</sup> R. Block et D. Bolling, J. of biol. Chem., 130, 1939, p. 365.

<sup>(6)</sup> D. Johns et C. Jones, J. of biol. Chem., 28, 1916, p. 77; 30, 1917, p. 33 et 36, 1918, p. 431; C. Jones, C. Gersdorff et O. Moeller, J. of biol. Chem., 62, 1924, p. 183; H. Baernstein, J. of biol. Chem., 119, 1937, proc. VIII.

<sup>(7)</sup> E. Beach et A. White, J. of biol. Chem., 119. 1937, proc. VIII.

expliquer, en partie au moins, cette déficience, mais il se peut également qu'une faible teneur en isoleucine intervienne. Cependant on peut avancer qu'il existe de l'isoleucine dans l'arachine, sinon les Rats auraient dépéri.

En résumé, les protéides de l'Arachide contiennent tous les aminoacides indispensables et la conarachine les contient tous à doses suffisantes; l'arachine est pauvre en tryptophane, en méthionine, en thréonine et, peut-être, en isoleucine, mais le mélange des deux protéides, tel qu'il existe dans le tourteau, est suffisamment riche en tous les aminoacides indispensables pour être un bon aliment protéidique pour le Rat. Comme on savait que la digestibilité de ces protéides était bonne (8), il ne restait plus à démontrer que l'absence de toxicité de la farine déshuilée aux solvants (le tourteau de presse est indigeste et présente même parfois une légère toxicité). Nous avons essayé cet aliment longuement sur nous-mêmes, puis sur des pensionnaires d'asile (30<sup>g</sup> par jour pendant deux mois). Ces essais ont révélé qu'aux doses dont on peut envisager la consommation, la farine déshuilée est dénuée de toxicité et se montre capable de complémenter très favorablement un régime pauvre en viande (arrêt de l'amaigrissement, reprise de poids etc). Il serait bon de diffuser son utilisation dans les périodes de fin d'hiver où la pénurie alimentaire se fait le plus sentir.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Enrichissement du lait de la Femme en vitamine P. P. après ingestion de nicotinamide. Note de MM. André Lwoff, Louis Digonnet et Hisatake Dusi, présentée par M. Émile Roubaud.

La nicotinamide du lait provenant de la vitamine apportée par les aliments, la question se pose de savoir dans quelle mesure le lait peut être enrichi par absorption de vitamine et dans quelle mesure aussi le nourrisson bénéficiera du supplément de vitamine P. P.

Six femmes ont absorbé en 48 heures 600<sup>mg</sup> de vitamine P. P., sous forme de comprimés de *Nicobion* (Lematte et Boinot), soit 50<sup>mg</sup> à 10<sup>h</sup>, 16<sup>h</sup> et 22<sup>h</sup>, et 75<sup>mg</sup> à 6<sup>h</sup> et 8<sup>h</sup>, pendant deux jours. Une prise de lait a été effectuée le second jour, soit 48 heures après la première ingestion; une autre 48 heures après la dernière absorption de vitamine.

Deux autres femmes ont absorbé en une fois 20 comprimés de Nicobion, soit 18 de nicotinamide, et le prélèvement de lait a été effectué 24 heures après.

<sup>(8)</sup> H. MITCHELL, W. BURROUGHS et J. BEADLES, J. Nutrition, 11, 1936, p. 257.

Influence de l'administration de vitamines P. P. sur la nicotinamide du lait de femme.

(En milligrammes pour 100 cm3.)

Avant l'expérience.	Après ingestion de 600 <sup>mg</sup> de nicotinamide en 48 heures (b).	48 heures après la dernière prise.
		0,243
0,079	0,156	
0,061	0,180	0,226
	0,105	0,142
0,065	0,134	
0,073	0,124	
0,071	0,230	
	24 heures après l'ingestion de 1 <sup>g</sup> de nicoti	
0,077	0,215	
0,084	0,224	

<sup>(</sup>b) Les sujets ont absorbé pendant 2 jours 300 mg de nicotinamide par 24 heures, soit 50 mg à 10 h, 16 h, 22 h, et 75 mg à 6 h et à 8 h. La prise de lait a été effectuée le second jour à 10 h, soit 48 heures après le début du traitement.

Les dosages ont été pratiqués au moyen du test *Proteus* suivant la technique précédemment décrite. L'examen du tableau ci-dessus montre que sous l'influence du traitement, le lait a été considérablement enrichi en vitamine P.P., passant de ome, 07 environ à 0,21-0me, 24, soit un enrichissement de plus de 200%. On voit aussi que, dans la première expérience, 48h après la dernière prise, le lait possédait encore une valeur très élevée, constatation en accord avec les données relatives à la fixation de la nicotinamide dans les tissus et à sa faible vitesse d'élimination par l'urine (1).

Nos expériences montrent donc qu'il est possible d'augmenter dans des proportions considérables la teneur du lait de la Femme en vitamine P.P. à la suite de l'ingestion de nicotinamide. Dans une certaine mesure la teneur du lait en vitamine P.P. doit donc dépendre de l'apport vitaminique du régime alimentaire.

La séance est levée à 15<sup>h</sup>35<sup>m</sup>.

A. Lx.

<sup>(1)</sup> Melnick, Robinson et Field, J. Biol. Chem., 136, 1940, p. 145; Justin-Besançon Lwoff, Bull. Soc. Méd. Hôp. Paris, 57, 1941, p. 687.